

DERWENT-ACC-NO: 1980-17440C
DERWENT-WEEK: 198010
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Laminate that reflects IR and transmits visible radiation
- comprising
plastics or glass base and silver contg. layer sandwiched between
dielectric
refractive substance, treated with sulphur cpd.

PATENT-ASSIGNEE: TEIJIN LTD[TEIJ]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0083581 (July 11, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 55011803 A	January 28, 1980	N/A 000
N/A		
JP 87009415 B	February 28, 1987	N/A 000
N/A		

INT-CL_(IPC): B32B007/02; B32B009/00 ; B32B015/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP55011803A

BASIC-ABSTRACT: A laminated transparent to visible light but
reflecting IR
radiation is produced by superposing on a transparent substrate
(A) a
dielectric refractive substrate (B), a metal (pref. Ag or
Ag-alloy) (C) and
layers of a dielectric refractive substance (D). The metal layer
is treated
with a sulphur cpd.

The metal (B) is Ag or its alloy pref. with Au, Pt or Cu Ir is
treated with a
sulphur cpd. Ir is pref. thiourea or 1-20C alkylated thiourea,
mercaptain
deriv., thiazole deriv., Na₂S₂O₃ or Na₂S. The cpd. is in gas
liq. or soln.
phase. (D) is pref. titanium oxide formed from alkyl titanate by
hydrolysis.
The S cpd. is mixed with alkyl titanates. (A) is pref. PET, PBT,
other
plastics, soda glass or borosilicate glass.

A conventional laminate like this cannot retain the initial
capacity supposedly

due to the diffusion of Ag into a dielectric substance. By forming a sulphur cpd. layer on at least one side of a silver, the life of the transparent laminate can be considerably prolonged. The transparent laminate is used for a solar energy collector, a green house or a window pane to economise energy.

TITLE-TERMS:

LAMINATE REFLECT INFRARED TRANSMIT VISIBLE RADIATE COMPRISE
PLASTICS GLASS BASE
SILVER CONTAIN LAYER SANDWICH DIELECTRIC REFRACT SUBSTANCE TREAT
SULPHUR
COMPOUND

ADDL-INDEXING-TERMS:

PET POLYETHYLENE POLYTEREPHTHALATE POLYBUTYLENE GOLD@ COPPER@
PLATINUM@

DERWENT-CLASS: A94 L01 P73

CPI-CODES: A11-C04B; A12-H; A12-R02; A12-R04; L01-G04; L01-H;
L01-L01; L02-J02;
L03-E05;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0231 1291 1319 1323 1462 2481 2482 2498 2499
2588 2595 2689

2692 2695 2697 2751 2844 2851

Multipunch Codes: 011 04- 143 144 151 155 163 166 169 170 171 173
274 466 471

472 516 517 523 611 613 615 617 623 629 649 723

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—11803

⑪ Int. Cl.³
B 32 B 15/00
// B 32 B 15/08

識別記号

庁内整理番号
6681—4F
6681—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月28日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 積層体及びその製造方法

日野市平山 3—18—5

⑮ 特 願 昭53—83581

⑯ 発 明 者 鈴木将夫

日野市多摩平 5—20—2

⑰ 出 願 昭53(1978)7月11日

⑯ 発 明 者 側島重信

⑰ 発 明 者 中谷健司

八王子市めじろ台 1—34—12

日野市多摩平 3—5—18

⑰ 出 願 人 帝人株式会社

⑰ 発 明 者 西原利雄

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地

日野市多摩平 3—18—4

⑱ 代 理 人 弁理士 前田純博

⑰ 発 明 者 米村有民

明 細 書

1. 発明の名称

積層体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 透明な成型物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄膜層(C)及び透明高屈折率誘電体薄膜層(D)が順次積層されてなる積層体において、透明高屈折率誘電体層(B)及び／又は(D)と接する金属薄膜層(C)の少なくとも界面が銀硫化物を含有することを特徴とする積層体。
2. 該透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び／又は(D)がアルキルチタネートの加水分解により形成された酸化チタン薄膜層である特許請求の範囲第1項記載の積層体。
3. 透明な成型物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄膜層(C)及び透明高屈折率誘電体薄膜層(D)が順次積層されてなる積層体を、

透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び／又は(D)をアルキルチタネートを加水分解して形成させることにより製造する方法において、金属薄膜層(C)を銀に対して活性な硫黄原子を有する硫黄化合物で接触処理することを特徴とする積層体の製造方法。

4. 該接触処理がアルキルチタネートに侵入された硫黄化合物により達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
5. 該接触処理が金属薄膜層(C)を気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触せしめることにより達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
6. 該接触処理が透明高屈折率誘電体層(B)を金属薄膜層(C)の形成前に気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触処理せしめることにより達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
7. 該硫黄化合物がチオ尿素、チオ尿素の炭素原子数20個以下の炭化水素基による誘導体、

メルカプタン系化合物、チアゾール系化合物、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

1. 発明の詳細な説明

本発明は透明導電性及び／又は選択光透過性を有する積層体に関し、更に詳細には透明高屈折率誘電体層で両面を被覆された金属薄膜層を少なくとも片面に有する透明成層物基板からなる積層体に関する。

透明導電性膜はその導電性を利用した用途、例えば液晶ディスプレイ用電極、電場発光体用電極、光導電性感光体用電極、帯電防止層、面発熱体等のエレクトロニクス・電気分野に広く利用されている。又選択光透過性膜は可視光域の光に対して透明であり、近赤外光以上の長波長光に対しては反射能を有しているので透明断熱膜としても有用である。従つて太陽エネルギー集熱器、温水器、太陽熱発電グリーンハウス、建築物の窓等に使用され得る。特に近代建

築物において壁面の大きな割合を占める窓からの太陽エネルギー利用や、エネルギー放散を防げる透明断熱窓としての機能は今後益々重要性が増すものと思われる。

この様に、透明導電性膜および選択透過性膜はエレクトロニクス、太陽エネルギー利用の観点から極めて重要であり、均質で高性能な膜が工業的に安価に且つ大量に供給されることが当該業界から切望されていた。

透明導電性膜として、従来から知られているものは、

- ① 金、銅、銀、パラジウム等の金属薄膜、
- ② 酸化インジウム、酸化スズ、ヨウ化銅等の化合物半導体膜、および
- ③ 金、銀、銅、パラジウム等の導電性金属膜をある波長領域にわたり選択的に透明にしたもの

が知られている。

しかし膜の性能、製造工程に起因するコストの制約、資源、コストよりの制約等により、上記

の方法によつては可視光に対する高い透明性と赤外線に対する高い反射能を有する選択光透過性フィルムが経済的・工業的規模で提供されるには至っていない。

例えば上記①の代表的な構成は金属薄膜を透明高屈折率誘電体薄膜ではさんだ積層体であり、例えば真空蒸着、反応性蒸着又はスパッタリングで形成させた $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ 又は $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 等のサンドイッチ状構造の積層体が提案されている。これらの中でも金属層として銀を用いたものは、銀自体がもつ光学的特性により、可視光領域における透明性及び赤外光に対する反射特性に優れていること、また導電性においても好ましい特性を有していること等の点から材料として特に優れている。しかし透明高屈折率誘電体薄膜を、上記の如き真空蒸着、反応性蒸着又はスパッタリング等の手段で形成せしめる方法は

(i) 膜形成速度が遅い。

(ii) 組成・膜厚の制御が困難である。

付 大面積の膜形成は装置が大規模になり、巨額な設備投資を必要とする。

等の不都合を有している為、前記した如く安価な製品を提供し難い。本発明者らは、かかる経済的不都合を解決する手段として、高屈折率誘電体薄膜層を化学的コーティング法により安価に形成しうる手段を見出し、既に出願した。

しかしながら、かかる手段により形成された透明高屈折率誘電体薄膜層により被覆された銀薄膜層からなる膜層は、熱、光、ガス等の環境条件によつて性能の劣化が生じ易く、安定に長期間その性能を維持することが困難である場合が多い。この劣化は主として透明高屈折率誘電体薄膜層中を銀が表層へ向けて拡散してゆくことに起因しているものであると思われる。

本発明者らは、かかる欠点のないすぐれた透明導電性及び／又は選択光透過性を有する積層体を得るべく鋭意研究した結果、金属層の少なくとも界面に硫黄化合物で熱処理された金属層を設けることにより前記の如き欠点を大巾に

改良しうることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、

1. 透明な成型物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄層(C)及び透明高屈折率誘電体薄層(D)が順次積層されてなる積層体において、透明高屈折率誘電体層(B)及び／又は(D)と接する金属薄層(C)の少なくとも界面が銀化合物を含有することを特徴とする積層体；
2. 該透明高屈折率誘電体薄層(B)及び／又は(D)がアルキルチタネートの加水分解により形成された酸化チタン薄層である上記第1項記載の積層体；
3. 透明な成型物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄層(C)及び透明高屈折率誘電体薄層(D)が順次積層されてなる積層体を、透明高屈折率誘電体薄層(B)及び／又は(D)をアルキルチタネートを加水分解して形成させることにより製造する方法において、金属薄

層(C)を銀に対して活性な銀原子を有する銀化合物で接触処理することを特徴とする積層体の製造方法；

4. 該接触処理がアルキルチタネートに混入された銀化合物により達成される上記第3項記載の製造方法；
5. 該接触処理が金属薄層(C)を気体、液体又は溶液状の銀化合物でもつて接触せしめることにより達成される上記第3項記載の製造方法；
6. 該接触処理が透明高屈折率誘電体層(B)を金属薄層(C)の形成前に気体、液体又は溶液状の銀化合物でもつて接触処理せしめることにより達成される上記第3項記載の製造方法；及び
7. 該銀化合物がチオ尿素、チオ尿素の炭素原子数20個以下の炭化水素基による誘導体、メルカプタン系化合物、チアゾール系化合物、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物で

ある上記第3項記載の製造方法である。

従つて本発明の主題は、銀化合物処理による透明導電性及び／又は選択光透過性を有する積層体の改良方法であつて、本方法により該積層体及びその製造方法を提供することにある。

以下、本発明の各事項について詳細に説明する。

本発明で用いられる透明な成型物基板(A)とは有機系、無機系およびこれらの複合された成型物のいずれでもよい。有機系成型物としては、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、その他樹脂の成型物があげられる。一方、無機系成型物としては、例えばソーダガラス、硼硅酸ガラスなどのガラス質、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリカ系などの金属酸化物などの成型物があげられる。これらの成型物は板状、シート状、フィルム状、状の任意の厚に成型されており、

またその目的に応じて着色又は無着色の透明のものが選ばれる。ただし加工性の面よりシート状、フィルム状、板状のものが好ましく、就中フィルム状のものが生産性の面より特に好ましい。

更に二軸配向したポリエチレンテレフタレートフィルムが透明性、フィルムの強度、積層体との接着性などの点より好ましい。

本発明の積層体を構成する透明高屈折率誘電体薄層(B)又は(D)としては金属層における反射を防止する効果を有するものならば特に限定されるものではないが、可視光に対して1.7以上、好ましくは1.8以上の屈折率を有し、可視光透過率80%以上、好ましくは90%以上であるのが効果的である。又その膜厚は50~1000Å、好ましくは100~500Åである。これらの条件を満たすものとしては、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化錫及び酸化インジウム等の薄層があげられる。これらの薄層は、スパッタリング、真

空蒸着、イオンブレイティング、浸漬法等の方法によつて設ける事ができる。就中、本発明がその効果を発揮するのは透明高屈折率誘電体薄膜(B)又は(D)として、その光学的特性の優秀な酸化チタン薄膜が用いられた場合であつて、特にアルキルチタネートから形成された酸化チタン薄膜層が用いられる場合である。アルキルチタネートから形成された酸化チタン薄膜層は、有機物基板に対する接着性も良好であつてこの観点からも好ましいものである。

金属薄膜層(C)を構成する金属は、銀又は銀の合金である。銀(Ag)に含有させうる金属としては金(Au)、白金(Pt)及び銅(Cu)が代表的なものとして挙げられるが、本発明の効果及び膜層体の性能を損なわない限りにおいて他の成分を含有していてもよい。しかし、いずれにおいても銀が主体であることが好ましい。

金属薄膜の膜厚は透明導電性膜又は透光透過膜としての要求特性をもて別に規定されるものではないが、赤外反射能又は導電性をもつ

ためには少くともある程度の領域で連続性を持つことが必要である。連続構造をもつためには膜厚として約50Å以上が必要であり、又太陽エネルギーに対する透明性の点より500Å以下が好ましい。金属薄膜の膜厚はより薄いほど可視光透過性が良くなるので透明性を増す為には200Å以下の膜厚が良く、又充分な赤外反射能をもたせるためには100Å以上の膜厚が好ましい。

金属薄膜層(C)を形成する方法には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ槽射法、気相メッキ法、化学メッキ法、及びこれらの組合せ方法のいずれでも可能である。これらの方法のうち基板に通した方法を使用すれば良い。

又、本発明において使用される硫黄化合物は銀に対して活性な硫黄原子を有する化合物であつて、チオ尿素及びその誘導体、メルカプタン類、チアゾール系化合物等の有機硫黄化合物及び無機の活性硫黄原子含有化合物が挙げられる。チオ尿素誘導体としてはアミノ基の水素原子が

炭化水素基、例えば炭素原子数20以下の炭化水素基で置換されたものが挙げられ、アリルチオ尿素、N-ベンジルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、N-ナフチルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素及びN-エチレンジンチオ尿素が例示される。

又、メルカプタン類としては、2-メルカプトエタノール等が、チアゾール系化合物としては2-メルカプトチアゾリン、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、ベンゾチアゾール等が挙げられ、無機の活性硫黄原子含有化合物としては硫化ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムが例示される。

これらの中でもチオ尿素及びその誘導体が好ましく、チオ尿素誘導体としてはアミノ基の水素原子が炭素数6以下の炭化水素基で置換されたものが好ましく、又、無機の活性硫黄原子含有化合物である硫化ナトリウム及びチオ硫酸ナ

トリウムが好ましい。これらの化合物は単独で用いてもよく、又2種以上の混合物として用いてもよい。

これらの化合物を用いて金属薄膜層(C)の少なくとも界面に銀の硫化物を含有せしめる手段としては種々の手段がありうる。例えば硫化銀を真空蒸着、スパッタリング又はイオンブレイティングしたり、Agと硫化水素ガスによる反応性蒸着することにより、直接銀の硫化物を含有せしめる方法もあるが、金属薄膜層(C)に硫黄化合物を接触せしめて少なくとも界面を硫化物化する方法や、透明高屈折率誘電体を介して金属薄膜層(C)に硫黄化合物を接触せしめて少なくとも界面を硫化物化する方法が好ましく適用する。

金属薄膜層(C)に直接硫黄化合物を接触せしめる方法としては、通常透明な成膜物基板(A)の上に透明高屈折率誘電体層(B)を設け、更に金属薄膜層(C)を設けることにより得られた膜層体を気体状、液体状、溶液状の硫黄化合物に接触せし

めればよい。気体状硫黄化合物の場合は、もちろん他のガスで希釈されていてもよい。通常気体状硫黄化合物の0.01~0.2容積分のガスを10~100℃の温度で数秒から数分間接触せしめることによつて目的を達成することができる。かかる接触処理に適した硫黄化合物としては硫化水素が挙げられる。

液体状又は溶液状の硫黄化合物と接触せしめる手段は従来公知のいかなる手段でもよく、通常浸漬法、スプレー法等が適用される。この場合も通常0.01モル分以上の(溶)液に10~100℃の温度で数秒~数分間接触せしめることにより目的を達成しうる。

かかる接触処理に適した硫黄化合物としてはチオ尿素及びその誘導体、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムが挙げられる。

更に透明高屈折率誘電体を介して接触せしめる手段としては、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)に上記の処理を適用して、少なくともその表面又は表層に硫黄化合物を含有せしめ、しかるの

ち、その上に設けられる金属薄膜層(C)を接触せしめる方法又は透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、(D)が、假式コーティング法で形成される場合において、その基板に硫黄化合物を混合することにより、硫黄原子を含有する透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び/又は(D)を形成し、しかしてそれと接触する金属薄膜層(C)の少なくとも界面を硫化物化する方法が挙げられる。後者に関して更に詳細に説明すれば、以下の如くである。

膜層体を構成する酸化チタン薄膜層は、例えばアルキルチタネートを主成分とする溶剤の有機溶剤溶液を用いることにより設けることができる。アルキルチタネートとしては、例えばテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジイソプロポキシチタニウム、ビスアセチルアセトネート等があげられ、とりわけテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートが好ましく用いられる。これらのアルキルチタネートはそのまま使用してもよく、また2量体、4量体、10量体

などの予備縮合をしたものも好ましく使用できる。又これらのアルキルチタネートをアセチルアセトンの様な化合物で安定化させて使用してもよい。アルキルチタネートより酸化チタン薄膜層をつくるには、アルキルチタネートの有機溶剤溶液を基板の表面に塗布するか、浸漬法、噴霧法、スピナー法やマシニング法等一般的方法の塗工法をそのまま使用することができる。硫黄を含んだ酸化チタン薄膜層を作るためには、このアルキルチタネートの有機溶剤溶液中に前記のチオ尿素又はその誘導体、メルカプタン及びチアゾール系化合物等の有機硫黄化合物或いは硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の無機硫黄化合物を適当濃度(Ti原子数に対して硫黄原子数1~1.5倍)加えて基板表面に塗布する事によつて作られる。

この様に塗工後、加熱する事によつて、アルキルチタネートは加水分解し、硫黄を含有する酸化チタン薄膜層を形成する。本法によれば該薄膜層の膜形成条件を調節することにより、酸

化チタン層中でのアルキル基の残存量を0.5~1.0重量%に調整することもでき、しかして膜層体の各層間の接着性を高めることができる。又、硫黄の存在状態を調整することもでき、その結果、金属薄膜層の少なくとも界面にこの膜層体の耐久性にとつて好ましい程度の銀硫化物を含有せしめる事ができる。

以下、本発明のより具体的な説明を実施例で示す。なお、実施例中で光透過率は特に言及しない限り、波長500nmにおける値である。赤外線反射率は日立製作所SPI-E型赤外分光器に反射率測定装置を取り付け、スライドガラスに銀を十分に厚く(約3000Å)真空蒸着したものの反射率を100%とし、特に断らない限り10μmに於て測定した。

実施例1~10、比較例1~6

光透過率85%、厚さ50μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに第1層として500Åの酸化チタン層、第2層として厚さ

160 Å の銀層、および第3層として厚さ300 Å の酸化チタン層を順次積層し、透明導電性及び選択透過性を有する積層体をフィルム上に形成させた。

尚、第1層及び第3層の酸化チタン薄層はいずれもテトラブチルチタネートの4量体1部、イソプロピルアルコール23部、アセチルアセトン1部、水2部からなる溶液に、チオ尿素を所定割合になるべく添加したものをパーコーターで塗布し120℃に加熱して設けた。そのS/Tiの原子比を第1表に示した。銀層は抵抗加熱方式で真空蒸着して設けた。

かくして得られた積層体を120℃の熱風乾燥器を用いて耐熱試験を行い、耐熱性の変化を赤外反射率の変化で追跡し、反射率が初期値の85%以下になる迄の時間を劣化時間として求めた。

同じく、この積層体をカーボンアークエグゼメーターを用いて耐光性をテストした。この場合も反射率が初期値の85%以下になる迄の

時間を劣化時間として求めた。結果を表1に示す。

この結果から硫黄含有量の好ましい範囲は第1層の酸化チタン層中のS濃度(S/Tiの原子多)をX軸にとり、第3層の酸化チタン層中のS濃度(S/Ti原子多)をY軸にとつた時、下記4式で囲まれる領域である。

- (1) $X = 0$
- (2) $Y = 0$
- (3) $X + Y = 2$ (原子多)
- (4) $X + Y = 1.8$ (原子多)

表 - 1

例	第1層中の S/Ti 原子多	第3層中の S/Ti 原子多	耐熱性 [劣化時間] (HR)	耐光性 [劣化時間] (HR)
実施例1	0	3.3	150	40
2	0	6.7	300	200
3	0	13.4	250	160
4	1.7	1.7	150	240
5	1.7	3.3	250	180
6	1.7	6.7	120	200
7	3.3	0	180	260
8	3.3	1.7	200	210
9	3.3	3.3	150	240
10	3.3	6.7	200	240
11	6.7	0	180	160
12	6.7	1.7	300	340
13	6.7	3.3	200	230
14	6.7	6.7	100	240
15	13.4	3.7	120	250
16	13.4	1.7	100	—
比較例1	0	0	25	20
2	0	1.7	30	—
3	1.7	0	30	100
4	0	16.5	80	—
5	3.7	13.4	70	210
6	13.4	6.7	40	—

実施例17~19

チオ尿素に代えて酸化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム又はメルカプトベンゾチアゾールをS/Tiの原子比で第2表の如く添加する以外は実施例1~16と全く同様にして第1層、第3層の酸化チタン層と銀層とを形成させた。

かくして得られた積層体を120℃で耐熱試験を行い、耐熱性の変化を赤外反射率の変化で追跡し、反射率が初期値の85%になる迄の時間を求めた。結果を下表2に示す。

表 - 2

実施例 例	添加物	S/Ti原子比(例)		経過時間 (HR)
		第1層 TiO ₂ 層	第2層 TiO ₂ 層	
17	酸化ナトリウム	3.2	3.2	200
18	チオ硫酸ナトリウム	3.2	3.2	100
19	メルカプトベンゾチアゾール	0	3.8	100

実施例20~22

第1層の酸化チタン層及び第2層の銀層を比

特開昭55-11803(7)

較例 1 と同様にして積層した後、銀層を硫化水素ガスを所定量含有する空気で、室温で所定時間接触処理した後、第 3 層の酸化チタン層を比較例 1 と全く同様にして形成せしめた。但し硫化水素ガスで接触せしめた後、ケイ光 X 線分析により銀硫化物の形成を確認した後、第 3 層の形成を行った。このものの耐熱性試験結果を下表 - 3 に示す。但し、120℃で7時間経過後の赤外線反射率の値で示す。

表 - 3

組	H ₂ S 濃度 (vol%)	接触時間 (秒)	耐 熱 性 〔赤外線反射率(%)〕
実施例 20	0.04	45	88
21	0.03	30	80
22	0.12	15	75
比較例 7	—	—	31

実施例 23

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、比較例 1 と同様にして 300 Å の酸化

チタン層を設けた後、積層体を 0.025 モル濃度のチオ尿素水溶液に室温で1分間浸漬した。風乾後、比較例 1 と同様にして第 2 層の銀層及び第 3 層の酸化チタン層を設けた。比較の為にチオ尿素水溶液処理しない積層体も作成した。

かくして得られた積層体の耐熱性試験の結果を下表 - 4 に示す。但し、120℃で140時間経過後の赤外線反射率で表わす。

表 - 4

組	耐 熱 性 〔赤外線反射率(%)〕
実施例 23	89
比較例 8	30 以下

特許出願人 市 人 株 式 会 社
代理人 弁理士 前 田 純 博